

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08152406 A**

(43) Date of publication of application: **11 . 06 . 96**

(51) Int. Cl.

**G01N 21/64**  
**G01N 21/01**  
**H01J 65/04**

(21) Application number: **06295185**

(22) Date of filing: **29 . 11 . 94**

(71) Applicant: **SHIMADZU CORP**

(72) Inventor: **AKI TOSHINOBU**  
**MEKA AKIMASA**  
**KIYOFUJI AKINORI**

(54) **FLUORESCENCE ANALYZER**

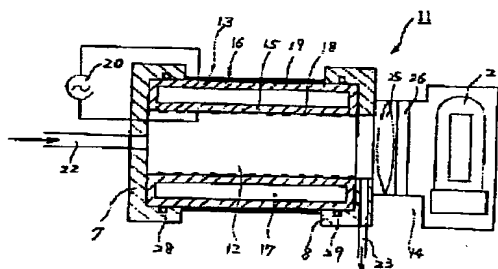
fluorescence.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

**PURPOSE:** To enhance the excitation efficiency by a constitution wherein a dielectric barrier discharge lamp is utilized as an excitation light source and the lamp forms a part of a wall of a sample chamber.

**CONSTITUTION:** When a high voltage AC current is applied to a metallic mesh electrode 18 inside an inner wall 15 and a metallic electrode outside an outer wall 16 from a power source 20, a dielectric barrier discharge is generated between two dielectrics. A sample gas is conveyed from an introduction inlet 22 in an axis direction in a sample chamber 12 and is irradiated with an excitation light of a narrow wavelength generated by the dielectric barrier discharge of an excitation light source 13, thereby generating fluorescence. The fluorescence passing through a discharge outlet 23, a lens 25 and a filter 26 is detected by a photomultiplier tube 27 then a concentration of the sample gas is measured. Therefore, it is possible to omit an excitation light filter and to allow the light source 13 to be shared with a drum section of the sample chamber 12 so that a whole device is simplified and the cost is lowered. A whole sample component is irradiated with the excitation light, thereby detecting a large quantity of the fluorescence and enhancing the sensitivity to the



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-152406

(43)公開日 平成8年(1996)6月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/64	Z			
21/01	D			
H 0 1 J 65/04	A			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-295185

(22)出願日 平成6年(1994)11月29日

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72)発明者 安芸 年信

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所三条工場内

(72)発明者 目賀 章正

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所三条工場内

(72)発明者 清藤 章典

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所三条工場内

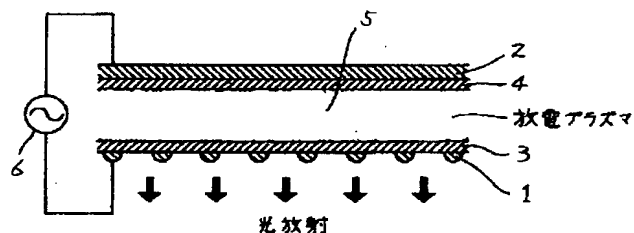
(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

(54)【発明の名称】 蛍光分析装置

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 フィルターや集光レンズを必要とせず、ランプの発光に対する励起効率を向上させた測定装置を提供する。

【構成】 試料が導入される試料室と、該試料室内の試料を励起する励起光源と、励起試料から放出される蛍光を検出する検出部とからなる蛍光分析装置であって、励起光源として誘電体バリヤ放電ランプを使用し、且つ該励起光源が試料室の壁の一部または全部として構成されたことを特徴とする蛍光分析装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 試料が導入される試料室と、該試料室内の試料を励起する励起光源と、励起試料から放出される蛍光を検出する検出部とからなる蛍光分析装置であつて、励起光源が誘電体バリヤ放電ランプであり、そのランプが試料室の壁の一部または全部を構成したことを特徴とする蛍光分析装置。

【請求項 2】 試料が導入される試料室と、該試料室内の試料を励起する励起光源と、励起試料から放出される蛍光を検出する検出部とからなる蛍光分析装置であつて、励起光源が誘電体バリヤ放電ランプであり、且つ試料室の壁の一部または全部が光透過性材料で構成され、且つ前記誘電体バリヤ放電ランプが、該光透過性材料の部分に近接して配置されたことを特徴とする蛍光分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、気体または液体試料中の蛍光励起成分の濃度を定量する蛍光分析装置に関する。さらに詳しくは本発明は大気や排気・排水中に含まれる  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_x$  などの濃度を測定するために利用される蛍光分析装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】蛍光測定装置の原理は、先ず試料に励起光を照射し、試料に含まれる目的成分（被励起物質）から放出される蛍光量を測定することにより、試料中の目的成分の濃度を定量するというものである。したがつて、その装置の構成は、図 4 に示すように、励起光源 (61)、励起光を単波長に選択するための光源側フィルター (62)、試料が導入される試料室 (63)、励起された試料から放出される蛍光を検出するための検出器（PMT：フォトマルチチューブ：光電子増倍管）(64)、および測定データから目的成分の濃度を演算する演算部（図示せず）からなっている。なお、(65)は検出側フィルター、(66)は試料入口、(67)は試料出口である。

【0003】励起光源としては、目的成分を十分に励起するため、高エネルギー（紫外域）かつ単波長の特性をもつランプが望ましいため、一般には紫外域でのエネルギーを持つ Xe（キセノン）ランプがよく用いられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Xe ランプも波長域に幅があり、測定の励起光として用いるには単波長にするためのフィルターが構成上必要であり、またフィルターは紫外域が対象のため材料も限定され、高価であつた。また Xe ランプに限らず、通常、光源として用いられるランプは点発光であり、光が広がりつつ放射されるため、実際に試料の励起に用いられるのはその一部で効率が悪く、時には集光レンズも設けられ、フィルターや集光レンズの配置の都合上、光源から試料室

までの光路長が長くなり、光が減衰してランプの発光に対する励起の効率が悪かつた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上述のような問題点を解消するため、本発明にかかる蛍光分析装置は、試料が導入される試料室と、該試料室内の試料を励起する励起光源と、励起試料から放出される蛍光を検出する検出部とからなる蛍光分析装置であつて、励起光源として狭波長域・面発光の誘電体バリヤ放電ランプを使用し、且つ該ランプが試料室の壁の一部または全部を構成する。

【0006】本発明において、励起光源として用いられる誘電体バリヤ放電ランプは、対向する 2 つの壁（誘電体）の間を密閉してその密閉空間に放電ガスを充填し、且つ両壁にそれぞれ電極を設けて基本的に構成され、両電極間に交流の高電圧を印加することによって両壁又は一方の壁から高輝度・狭波長域の光、つまり励起光を発生させるものであり、具体的な構成は実施例で詳述する。

【0007】別に試料室の壁の一部または全部を光透過性材料で構成し、且つ前記誘電体バリヤ放電ランプを、該光透過性材料の部分に近接して配置した構成とすることもできる。

## 【0008】

【作用】本発明によれば、試料室の壁面自体が面発光するため、試料中の目的成分が有効に励起され、蛍光を強く放出し、それによって測定値がより正確で且つその存在量が微量の場合にも定量が可能となる。また、誘電体バリヤ放電ランプを試料室に兼用しているので構成が簡単になると共にランプが高輝度・狭波長域の光を発するのでフィルターをも省略できる。

【0009】次に、試料室の壁の一部または全部が、誘電体バリヤ放電ランプで構成されるのではなく、光透過性材料で構成され、この光透過性材料に近接して該ランプを配置しても、ランプの狭波長域・面発光により効率の良い励起が可能になると共にフィルターを省略できる。また試料中の様々な成分で試料室内壁が汚染されたときには、試料室（例えばガラス管など）を交換するだけで良く、汚染による光量減衰を簡便に解決できるという利点がある。

## 【0010】

【実施例】以下、図面に基づいてこの発明を詳述する。なお、これによってこの発明が限定されるものではない。まず、本発明で励起光源として利用する誘電体バリヤ放電ランプの発光原理について触れておく。図 1 は誘電体バリヤ放電ランプの基本的な構成を示した図である。同図において、(1) および (2) は電極で、特に光が放射される側の電極は光放射をさまたげないように、例えば網状や柵状、螺旋状、透明（電極）などの光透過が可能な構造をとる。(3) および (4) は誘電体で、通常は紫外域の放射光が透過するよう石英ガラス等

で構成され、内部にキセノンガスのごとき放電ガス(5)が充填され密封されている。電極(1)、(2)に電源(6)から交流の高電圧を印加すると、誘電体(3)、(4)の間で放電プラズマ(誘電体バリヤ放電)が発生する。この放電プラズマにより、放電ガスの原子が励起されて瞬間的にエキシマ状態になる。このエキシマ状態から元の状態(基底状態)に戻る時に、そのエキシマ特有のスペクトルを発光(エキシマ発光)する。発光波長は、短波長に近い狭波長域のものであり、充填する放電ガスの種類によって設定することができる。誘電体バリヤ放電ランプの構成に関する技術としては、特開平2-158049号公報などが挙げられる。

【0011】さて、図2において蛍光分析装置(11)は、試料室(12)を兼用する励起光源(13)と、検出器(14)とから主としてなる。励起光源(13)は、通常誘電体バリヤ放電ランプと称されるランプの構成を備え、石英ガラス製円筒内壁(15)と、同心の石英ガラス製円筒外壁(16)と、両壁の間を密閉し、放電ガス(例えばキセノンガス)を充填してなる放電ガス層部(17)とで、試料室(12)(の大部分)を構成している。そして内壁(15)の内側には金属網電極(アルミ蒸着電極)(18)を、外壁(16)の外側には金属電極(アルミ蒸着電極)(19)をそれぞれ形成し、両電極間に電源(20)により交流の高電圧(例えば10KV)を印加することにより、2つの誘電体(石英ガラス)の間で上述のごとく放電プラズマ(誘電体バリヤ放電)を発生させることができ、それによって狭波長域の励起光を発光させ内壁(15)を介して試料に照射できる。

【0012】次に検出器(14)は、試料室(12)のガス出口側にレンズ(25)と、検出側フィルタ(主として300~400nmのバンド幅)(26)と、光電子増倍管(PMT)(27)(APD, フォトダイオードでも測定可能)を備えている。なお(28)(29)はOリングである。かくして蛍光分析装置(11)は、試料のガスを導入口(22)から導入すると、試料室(12)を軸方向に移動して導出口(23)から吐出される。ここで上述のごとき励起光源(13)に放電プラズマ(誘電体バリヤ放電)が発生すると、ガスに短波長の励起光が照射され、それによって蛍光が発生する。

【0013】この蛍光は、導出口(23)からレンズ(25)、フィルタ(26)を介して光電子増倍管(27)により検出され、試料ガス濃度が測定される。かくして、励起光のフィルタが省略でき、しかも励起光源(13)を試料室(12)の胴部と兼ねることができるので、装置全体が簡略化されコストを低減できる。また試料成分全体に励起光が照射されるため、多量の蛍光が検出でき蛍光感度が向上する。

【0014】以上の実施例とは異なり、図3のごとく試料室(32)の周囲にもう1つの外試料室(50)を形成し、それぞれの試料室(32)(50)に検出器(34)(5

5)を対応させれば、2つの試料ガス濃度の同時測定や試料ガス濃度測定ゼロ点補正が可能となる。すなわち、外壁(36)の電極を内壁(35)のそれと同様金属網電極(39)とし、内壁(35)から試料室(32)内だけではなく、外壁(36)から外試料室(50)内へも励起光を照射するようにし、例えばゼロガスと試料ガスをいずれかの試料室内に、例えば図3のごとく前者を外試料室(50)内へ、後者を試料室(32)内にそれぞれ導入してもよい。

【0015】また、図2、3の実施例について、各試料室の導入口側でも検出器を設置すれば蛍光測定可能である。この際両方の検出出力を加算すれば検出感度の向上が図れる。また導入口側に蛍光波長のみを反射する物質(誘電体多層膜)を配置することにより、導出口での検出蛍光量が増し、感度の向上が期待できる。さらに、誘電体バリヤ放電ランプの光量モニタ(例えば試料室に窓を設けて光量を検知)を設けて光量の減衰に対して測定値を補正すれば、精度を向上できる。

【0016】更に、図3の試料室(32)を、図2のごとく内側のみへ励起光を照射できる誘電体バリヤ放電ランプ(試料室)に置き換え、かつ外試料室(50)をも同様内側のみへ励起光を照射できる誘電体バリヤ放電ランプに置き換えることもできる。なお、本発明に係る蛍光分析装置で分析可能な試料としては、以上の図2、3のごとく導入・出状態(フローセル形)の試料ガスだけではなく充填状態(充填セル形)のそれも含まれ、更に試料ガスだけではなく試料液の利用も可能である。

#### 【0017】

#### 【発明の効果】

①本発明によれば、試料室の壁面自体が面発光するため、試料中の目的成分が有効に励起され、それによって測定値がより正確で且つその存在量が微量の場合にも定量が可能となる。また、誘電体バリヤ放電ランプを試料室に兼用しているので構成が簡単になると共にランプが高輝度・狭波長域の光を発するのでフィルターをも省略できる。

【0018】②そして、誘電体バリヤ放電ランプを筒形状とし、その形状を利用してそのランプ自体を試料室として兼用すれば、更に試料への励起光の効率の良い照射が可能になると共に装置の構成が簡単になる。

③次に、試料室の壁の一部または全部が、光透過性材料で構成され、この光透過性材料に近接して該ランプを配置しても、ランプの狭波長域・面発光により効率の良い励起が可能になると共にフィルターを省略できる。また試料中の様々な成分で試料室内壁が汚染されたときには、試料室を交換するだけで良く、汚染による光量減衰を簡便に解決できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明で励起光源として用いる誘電体バリヤ放電ランプの発光原理説明図である。

【図2】 この発明の一実施例を示す要部断面図である。

【図3】 他の実施例を示す図2相当図である。

【図4】 従来例を示す基本構成説明図である。

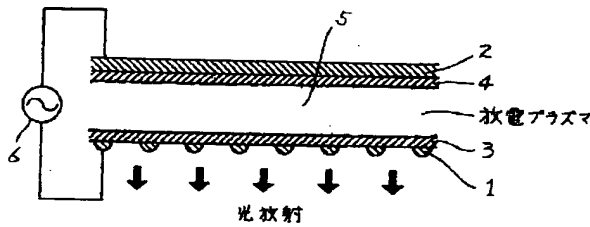
【符号の説明】

- 11 蛍光分析装置
- 12 試料室
- 13 励起光源
- 14 検出器

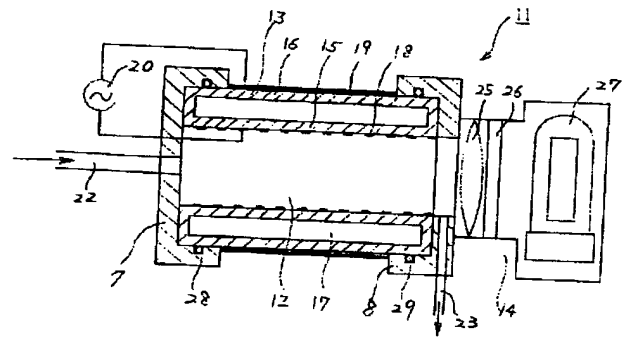
- \* 15 内壁
- 16 外壁
- 17 放電ガス層部
- 18 金属網電極
- 19 金属電極
- 22 導入口
- 23 導出口

\*

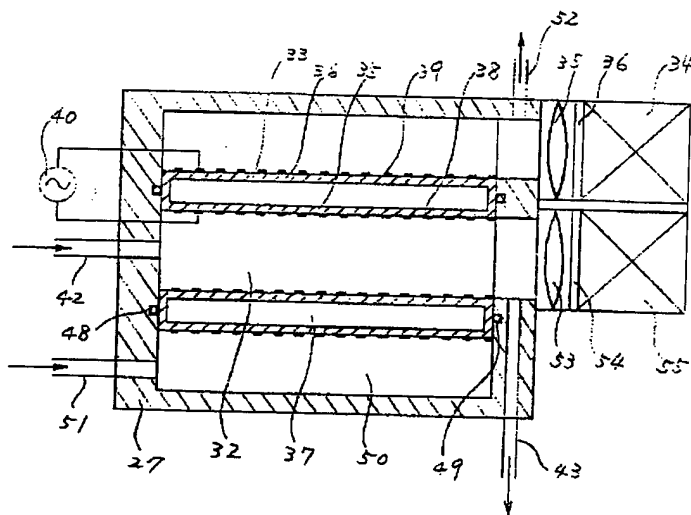
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

